

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06342607 A**

(43) Date of publication of application: **13.12.94**

(51) Int. Cl

H01B 13/00
B21F 19/00
C01G 1/00
C04B 35/00
// H01B 12/04

(21) Application number: **05130221**

(22) Date of filing: **01.06.93**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND
LTD RES DEV CORP OF JAPAN**

(72) Inventor: **KATO TAKESHI
SATO KENICHI**

(54) **MANUFACTURE OF OXIDE
SUPERCONDUCTIVE WIRE ROD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of long oxide superconductive wire rod having high critical current density.

CONSTITUTION: Powder whose principal ingredient is oxide superconductive material is coated by metal system after being heat treated and subjected to wire drawing and rolling and then heat treated. In the wire drawing process, heat treatment is carried out at 550°C-760°C in the atmosphere of reduced pressure.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-342607

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
H01B 13/00	565 D	7244-5G
B21F 19/00	ZAA C	
C01G 1/00	S	
C04B 35/00	ZAA	8924-4G
// H01B 12/04	ZAA	7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-130221

(22) 出願日 平成5年(1993)6月1日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 加藤 武志

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 佐藤 謙一

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

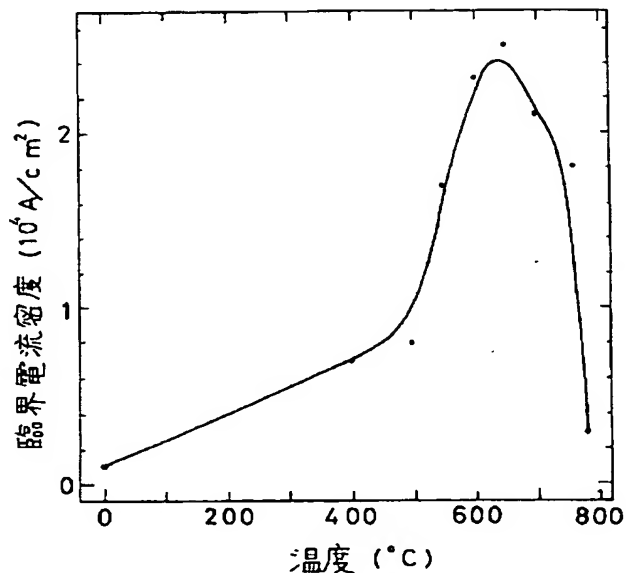
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高い臨界電流密度を有する長尺の酸化物超電導線材の製造方法を提供する。

【構成】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属システムにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、

前記伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 2】 酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、

前記嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 3】 前記嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴とする、請求項 2 記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関するものであり、特に、高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミック系のもの、すなわち、酸化物超電導材料が注目されている。その中で、イットリウム系は 90 K、ビスマス系は 110 K、タリウム系は 120 K 程度の高い臨界温度を示し、実用化が期待されている。

【0003】 これらの酸化物超電導材料においては、粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、高い臨界電流密度を有する単芯の酸化物超電導線材が得られている。また、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、同様に高い臨界電流密度を有する酸化物超電導多芯線材が得られている。さらに、従来、このような酸化物超電導線材の製造において、圧延加工および熱処理のステップを複数回繰り返すことにより、より高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線材が得られることが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 酸化物超電導線材をケーブルやマグネットに応用する際には、高い臨界温度に加えて、高い臨界電流密度を有していることが必要である。また、長い酸化物超電導線材においては、均一な特

性を持つことも必要である。

【0005】 前述した従来の方法により作製された単芯および多芯の酸化物超電導線材の臨界電流密度は、10 cm 程度の短尺線材においては、3 万 A/cm² 以上の高い値が得られている。

【0006】 しかしながら、長尺線材の製造においては、焼結のために行なわれる圧延後の熱処理の際に、線材が膨れてしまうという現象が生じる。短尺線材の場合には、焼結までの工程で原料粉末に吸着したガスは、熱処理の際線材の両端から抜けていくが、長尺線材の場合には、原料粉末に吸着したガスは、熱処理の際十分に抜けることがなく、線材内で膨張してしまうためである。そして、この線材の膨張により、線材の超電導特性が不均一となってしまうという問題があった。また、線材の膨張によって超電導体の組織が乱れるために、臨界電流密度が低下してしまうという問題もあった。

【0007】 これらのことから、従来の方法で製造された長尺線材、たとえば、100 m 級の酸化物超電導線材の臨界電流密度は、1 万 A/cm² 程度の値しか得られなかった。

【0008】 この発明の目的は、上述の問題点を解決し、高い臨界電流密度を有する長尺の酸化物超電導線材の製造方法を、提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 の発明による酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0010】 請求項 2 の発明による酸化物超電導線材の製造方法は、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後嵌合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する、酸化物超電導線材の製造方法であって、嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0011】 請求項 3 の発明による酸化物超電導線材の製造方法は、請求項 2 の発明において、嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても、減圧雰囲気中 550℃～760℃の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0012】

【作用】 この発明によれば、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中熱処理が施される。この減圧雰囲気下での熱処理によって、原料粉末の吸着ガスを取除くことができ、従来のように圧延後の熱処理の際に生じる線材の膨張を防ぐことができる。

【0013】この脱ガスを目的とした熱処理は、原料粉末を金属シースにて被覆した後の伸線加工の工程において行なわれる。そのため、一旦取除かれたガスが、再び原料粉末に吸着することがない。また、この脱ガスのための熱処理は、圧延加工によって原料粉末の密度が高くなる前に行なわれる。そのため、吸着ガスを効率よく取除くことができる。

【0014】また、この発明によれば、この伸線加工の工程における熱処理は、550℃～760℃の温度で行なわれる。そのため、原料粉末の特性に影響を及ぼすことなく、吸着ガスを効率よく取除くことができる。

【0015】一般に、原料粉末の真空雰囲気での融点は約760℃であり、熱処理は融点以下で行なうことが好ましい。一方、550℃より低い温度で熱処理を行なうと、超電導相が分解して非超電導相ができることにより臨界電流密度が減少してしまうため、熱処理は550℃以上で行なうことが好ましい。

【0016】

【実施例】

(実施例1) Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03$ の組成比になるように、これらを配合した。この配合した粉末を、大気中において、750℃で12時間、800℃で8時間、さらに、減圧雰囲気1 Torr において、760℃で8時間、の順に熱処理を施した。なお、各熱処理後において、粉碎を行なった。このような熱処理および粉碎を経て得られた粉末を、さらに、ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を800℃で2時間熱処理を施した後、外径12mm、内径9mmの銀パイプ中に充填した。

【0017】この銀パイプ中に充填された粉末を、直径9mmまで伸線した後、3 Torr の減圧雰囲気中、400、500、550、600、650、700、750および800℃の各温度で、10時間の熱処理を施した。続いて、このようにして得られたものを、直径1.0mmになるまでさらに伸線加工した。

【0018】次に、この伸線加工後の線材を、厚さ0.17mmになるように圧延加工した後、850℃で50時間の熱処理を施した。その後、さらに、厚さ0.14mmになるまで圧延加工し、850℃で50時間の熱処理を施した。

【0019】このようにして、長さ10mの長尺の酸化物超電導線材を作製し、得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図1に示す。図1において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度

(℃)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度($\times 10^4 \text{ A/cm}^2$)を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が0℃のときとみなして、併せて示している。

【0020】図1から明らかなように、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度が向上することがわかる。

【0021】一方、伸線加工途中に熱処理を施さない場合は同様の条件で、長さ10cmの短尺の酸化物超電導線材を作製した。得られた線材の臨界電流密度を測定したところ、 $2.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。

【0022】このことから、長尺線材を製造する際、伸線加工の工程において、減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理を施すことにより、短尺線材とほぼ同等の性能が得られることがわかる。

【0023】(実施例2)伸線加工の工程において行なう熱処理について、熱処理時間が臨界電流密度の向上に及ぼす影響について調べるため、以下の実験を行なった。

【0024】伸線加工の工程において行なう熱処理条件以外は実施例1と同様にして、長さが10mの酸化物超電導線材を作製した。熱処理は、3 Torr の減圧雰囲気中650℃の温度で、それぞれ2.5、5、10、50および100時間の条件で行なった。

【0025】このようにして得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図2に示す。図2において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理時間(hr)を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度($\times 10^4 \text{ A/cm}^2$)を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理時間が0時間として、併せて示す。

【0026】図2から明らかなように、650℃での熱処理は、約5時間以上行なえば臨界電流密度の向上に十分な効果があり、それ以上熱処理時間が長くなっても、効果に差はないことがわかる。

【0027】(実施例3) Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO を用いて、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.81:0.40:1.98:2.21:3.03$ の組成比になるように、これらを配合した。この配合した粉末を、大気中において、750℃で12時間、800℃で8時間、さらに、減圧雰囲気1 Torr において、760℃で8時間、の順に熱処理を施した。なお、各熱処理後において、粉碎を行なった。このような熱処理および粉碎を経て得られた粉末を、さらに、ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を800℃で2時間熱処理を施した後、外径12mm、内径10mmの銀パイプ中に充填した。

【0028】この銀パイプ中に充填された粉末を、1mmまで伸線加工した後、外径12mm、内径9mmの銀パイプに嵌合して、61芯の多芯線とした。その後、この多芯線に対して、1 Torr の減圧雰囲気中、400、500、550、600、650、700、750

および 800℃ の各温度で、10 時間の熱処理を施した。続いて、このようにして得られたものを、直径 1.0 mm になるまでさらに伸線加工した。

【0029】この伸線加工後の多芯線材を、厚さ 0.2 mm になるように圧延加工した後、850℃ で 50 時間の熱処理を施した。その後、さらに、厚さ 0.20 mm になるまで圧延加工し、850℃ で 50 時間の熱処理を施した。

【0030】このようにして、長さ 50 m の長尺の酸化物超電導多芯線材を作製し、得られた線材の臨界電流密度を測定した。その結果を図 3 に示す。図 3 において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度 (℃) を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度 ($\times 10^4 \text{ A/cm}^2$) を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が 0℃ のときとして、併せて示している。

【0031】図 3 から明らかなように、減圧雰囲気中 550℃ ~ 760℃ の温度で熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度が向上することがわかる。

【0032】一方、伸線加工途中に熱処理を施さない場合は同様の条件で、長さ 10 cm の短尺の酸化物超電導多芯線材を作製した。得られた線材の臨界電流密度を測定したところ、 $2.3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であった。

【0033】このことから、長尺の多芯線材を製造する際、嵌合して多芯線とした後の伸線加工の工程において、減圧雰囲気中 550℃ ~ 760℃ の温度で熱処理を施すことにより、短尺の多芯線材に近い性能が得られることがわかる。

【0034】(実施例 4) 実施例 3 において、銀パイプ中に充填した粉末を嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても、3 Torr の減圧雰囲気中、650℃ で 10 時間の熱処理を施した。他の条件は実施例 3 と同様にして、長さが 50 m の酸化物超電導多芯線材を作製した。

【0035】このようにして得られた線材について、臨界電流密度を測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 において、横軸は伸線加工の工程において行なった熱処理の際の温度 (℃) を示し、縦軸は得られた線材の臨界電流密度 ($\times 10^4 \text{ A/cm}^2$) を示している。また、熱処理を施さなかった場合の結果を、熱処理温度が 0℃ の

ときとみなして、併せて示している。

【0036】図 4 から明らかなように、嵌合して多芯線とする前の伸線加工の工程においても熱処理を施すことにより、酸化物超電導線材の臨界電流密度は、さらに向上することがわかる。

【0037】なお、以上の実施例に関する開示は、本発明の単なる具体例にすぎず、本発明の技術的範囲を何ら制限するものではない。

【0038】本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造に限られるものではなく、タリウム系およびイットリウム系酸化物超電導線材の製造に対しても適用可能である。しかしながら、イットリウム系酸化物超電導線材の製造においては、熱処理による酸素の脱離の可能性がある。一方、タリウム系酸化物超電導線材の製造においては、熱処理によるタリウムの蒸発の可能性がある。したがって、本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造への適用が、最も効果がある。

【0039】また、本発明において、伸線加工の工程における熱処理の際の真空度は、大気圧よりも減圧であれば有効であるが、数 Torr 以下であれば、より効率よく脱ガスを行なうことができる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、焼結のために行なわれる圧延後の熱処理の際に、線材が膨張することがない。

【0041】そのため、超電導特性の均一な長尺の線材を作製することができる。また、線材の膨張によって超電導体の組織が乱されることもないために、臨界電流密度の高い酸化物超電導線材が得られる。

【0042】したがって、この発明により製造された酸化物超電導線材は、ケーブルやマグネットへの適用が可能である。

【図面の簡単な説明】

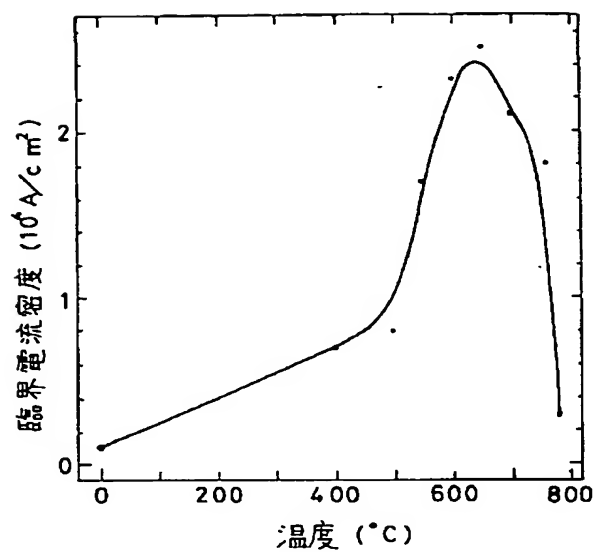
【図 1】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

【図 2】熱処理時間と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

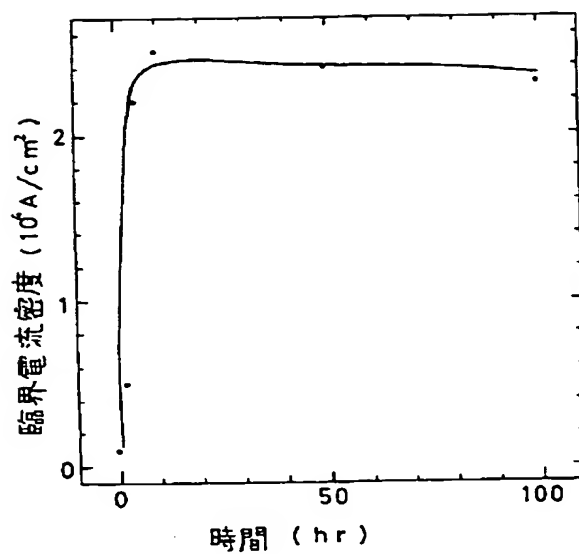
【図 3】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

【図 4】熱処理温度と得られる酸化物超電導線材の臨界電流密度との関係を示す図である。

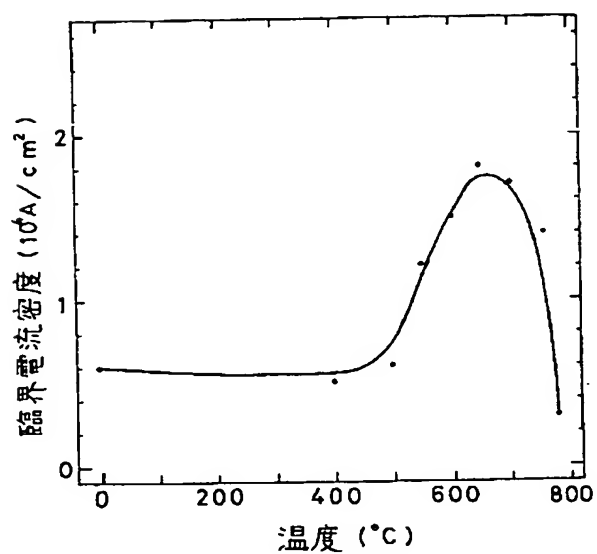
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

